

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-125197

(43) 公開日 平成8年(1996)5月17日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H01L 29/786

21/336

21/316

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

P

9056-4M

H01L 29/78

617

S

9056-4M

617

V

審査請求 未請求 請求項の数19 F D (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-230742

(22) 出願日 平成7年(1995)8月16日

(31) 優先権主張番号 特願平6-232410

(32) 優先日 平6(1994)8月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 山崎 舜平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 坂間 光範

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 竹村 保彦

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

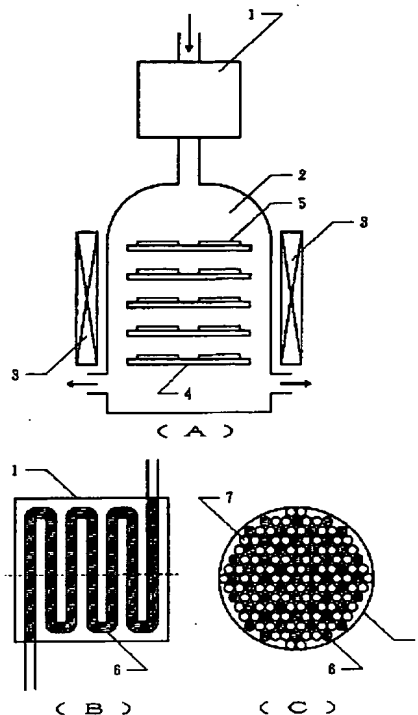
導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 半導体装置の作製方法および半導体装置の作製装置

(57) 【要約】

【目的】 劣化・経時変化の少ない薄膜トランジスタ (TFT) を得るためのゲート絶縁膜を400~700℃、好ましくは、450~650℃の低温で得る方法を提供する。

【構成】 500~700℃の温度で得られた熱酸化膜もしくはCVD法やPVD法によって結晶性珪素の活性層上に堆積した酸化珪素膜を紫外光によって励起もしくは分解させた窒素酸化物 (N<sub>2</sub>O等) もしくは窒化水素 (NH<sub>3</sub>等) 雰囲気において400~700℃の温度でアニールすることによって酸化膜中、特に珪素と酸化珪素の界面に多量に存在する珪素-水素結合 (Si-H) を、珪素-窒素結合 (Si≡N)等に置き換えることによって、該酸化珪素膜をホットエレクトロン等に耐えられるだけの丈夫なものとし、これをゲート絶縁膜として用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性の島状珪素領域を覆って形成された熱酸化膜、もしくはCVD法もしくはPVD法によって島状珪素領域を覆って堆積された酸化珪素を主成分とするゲイト絶縁膜に対して、紫外光によって励起もしくは分解せしめた窒素酸化物を有する雰囲気において、400～700℃のアニール処理をすることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項2】 請求項1において、第1の工程における島状珪素領域には非晶質珪素の結晶化を促進する元素が含まれており、その濃度は2次イオン質量分析法による測定で、珪素膜における濃度の最小値が $1 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{15}$ 原子/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項3】 請求項1において、該ゲイト絶縁膜はスパッタ法によって堆積されることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項4】 請求項1において、該ゲイト絶縁膜はECR-CVD法によって堆積されることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項5】 請求項1において、該ゲイト絶縁膜はテトラ・エトキシ・シラン(TEOS)を原料とするCVD法によって堆積されることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項6】 請求項1において、該ゲイト絶縁膜はモノシランと酸素、あるいはモノシランと窒素酸化物を主たる原料とする減圧CVD法もしくはプラズマCVD法によって堆積されることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項7】 請求項1において、該ゲイト絶縁膜は500～700℃の温度で熱酸化して得られた熱酸化膜であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項8】 請求項1において、基板として歪点が550～680℃の珪素、酸素、窒素を含有するガラス材料を用いることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項9】 請求項1において、島状珪素領域は、チャネル形成領域が実質的に1つの結晶方位を示す珪素被膜よりなる絶縁ゲイト型半導体装置の活性層として用いられることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項10】 請求項1において、窒素酸化物雰囲気でのアニール処理の後、紫外光によって励起もしくは分解せしめた窒素酸化物を有する雰囲気において、400～700℃のアニール処理をすることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項11】 請求項1において、窒素酸化物を有する雰囲気における水および炭酸ガスの濃度は、それぞれ、1ppm以下であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項12】 請求項1において、該ゲイト絶縁膜は酸化珪素を主成分とし、フッ化水素酸1、フッ化アンモ

ニウム50、酢酸50の比率で混合された23℃の緩衝フッ酸によるエッチングレートが1000Å/分以下であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項13】 請求項1において、該ゲイト絶縁膜は酸化珪素を主成分とし、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{21}$ 原子/cm<sup>3</sup>の窒素を含有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項14】 窒素酸化物もしくは窒化水素に紫外光を照射することによって、これを励起もしくは分解せしめる第1の反応室と、島状の結晶性珪素膜上にCVD法もしくはPVD法によって堆積されたゲイト絶縁膜を加熱処理するための第2の反応室とを有し、かつ、第1の反応室を通過した窒素酸化物もしくは窒化水素は第2の反応室に導入される構造を有し、前記第2の反応室の温度は400～700℃であることを特徴とする半導体装置の作製装置。

【請求項15】 請求項14において、該第1の反応室にて使用される紫外光源の中心波長は150～350nmであることを特徴とする半導体装置の作製装置。

【請求項16】 請求項14において、該第1の反応室にて使用される紫外光源は低圧水銀ランプであることを特徴とする半導体装置の作製装置。

【請求項17】 請求項14において、該第1の反応室と該第2の反応室を接続する配管の内壁は90mol%以上の酸化珪素よりなる材料によって形成されていることを特徴とする半導体装置の作製装置。

【請求項18】 結晶性の島状珪素領域の表面に対して、紫外光によって励起または分解させた窒素酸化物を有する雰囲気において、400～700℃のアニール処理を行う工程を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項19】 結晶性の島状珪素領域の表面に対して、紫外光によって励起または分解させた窒素酸化物を有する雰囲気において、400～700℃のアニール処理を行う工程と、該工程の後に洗浄な雰囲気を保った状態において次工程に移行し、該工程において前記島状珪素領域の表面にゲイト絶縁膜を形成する工程と、を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガラス等の絶縁基板、あるいは各種基板上に形成された絶縁性被膜上に設けられた珪素膜を用いた絶縁ゲイト構造を有する半導体装置、例えば、薄膜トランジスタ(TFT)や薄膜ダイオード(TFD)、またはそれらを応用した薄膜集積回路、特にアクティブ型液晶表示装置(液晶ディスプレイ)用薄膜集積回路、およびその作製方法に関するものであり、特に、最高プロセス温度が700℃以下の低温プロセスによって上記半導体装置を形成するための半導

体装置の作製方法に関する。

#### 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】近年、ガラス等の絶縁基板上に T F T を有する半導体装置、例えば、T F T を画素の駆動に用いるアクティブ型液晶表示装置やイメージセンサー等が開発されている。これらの基板としては、量産性・価格の面から歪点が 7 5 0 ° C 以下、典型的には 5 5 0 ~ 6 8 0 ° C のガラス基板が一般に用いられている。したがって、このようなガラス基板を用いる場合には、最高プロセス温度が 7 0 0 ° C 以下、好ましくは 6 5 0 ° C 以下とすることが要求された。

【 0 0 0 3 】これらの装置に用いられる T F T には、薄膜状の珪素半導体を用いるのが一般的である。薄膜状の珪素半導体としては、非晶質珪素半導体 ( a - S i ) からなるものと結晶性を有する珪素半導体からなるものの 2 つに大別される。非晶質珪素半導体は作製温度が低く、気相法で比較的容易に作製することが可能で量産性に富むため、最も一般的に用いられているが、電界効果移動度、導電率等の物性が結晶性を有する珪素半導体に比べて劣るため、今後、より高速特性を得るためには、結晶性を有する珪素半導体からなる T F T の作製方法の確立が強く求められている。

【 0 0 0 4 】移動度の小さな非晶質珪素を用いた T F T の場合には、ゲイト絶縁膜の特性はあまり問題とならなかった。例えば、非晶質珪素を用いた T F T では、ゲイト絶縁膜として酸化珪素よりも電気的特性に劣る窒化珪素膜が用いられる。しかし、移動度の高い結晶性の珪素膜を用いた T F T では、珪素膜自体の特性と同じくらいにゲイト絶縁膜の特性も大きな問題であった。

【 0 0 0 5 】特に結晶性珪素膜を得る技術が向上するにつれ、良質なゲイト絶縁膜に対する需要は非常に大きくなった。なかでも、チャネル形成領域が実質的に 1 つの単結晶もしくは複数の結晶からなっている、全ての結晶の方位が同じである結晶珪素被膜（このような結晶状態をモノドメインという）よりなる T F T では、通常が多結晶珪素を用いた T F T と異なり、粒界の特性悪化に対する寄与は非常に小さく、ほとんどゲイト絶縁膜の特性によって、その電気特性が決定される。

【 0 0 0 6 】すなわち、通常が多結晶構造においては粒界を構成する 2 つの結晶の結晶方位は互いに異なるものであり、その結果、高い粒界障壁（バリアー）が生じる。しかし、モノドメイン構造においては、たとえ複数の結晶からなっていたとしても、通常が多結晶における粒界に相当する境界をはさむ 2 つの結晶の結晶方位が同じであるため、このような境界においてはバリアーは非常に低く、単結晶とほとんど差がない。そのため、モノドメイン構造においては、T F T の特性に対する粒界の寄与は小さく、ほぼゲイト絶縁膜によって決定される。

【 0 0 0 7 】このような目的に適した優れたゲイト絶縁膜としては、熱酸化膜が知られている。例えば、石英基

板のように高温に耐える基板上であれば、熱酸化法を用いてゲイト絶縁膜を得ることができた。（例えば、特公平 3 - 7 1 7 9 3 ）

しかし、熱酸化法によって、ゲイト絶縁膜として使用するに足る酸化珪素膜を得るには、9 5 0 ° C 以上の高温が必要であり、このような高温処理に耐えうる基板材料は石英の他にはなかった。上述のような歪点の低いガラス基板を使用するには、最高プロセス温度を 7 0 0 ° C 以下、好ましくは 6 5 0 ° C 以下とする必要があったのだが、熱酸化による方法はこの要請を満足できなかった。

#### 【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】7 0 0 ° C 以下でも高圧水蒸気酸化等の特殊な条件の下では熱酸化膜を形成することができた。例えば、5 0 0 ~ 7 0 0 ° C の熱酸化によって熱酸化膜が 1 0 0 ~ 1 0 0 0 Å 形成できた。しかし、このようにして得られた熱酸化膜は、高温で得られた熱酸化膜に比較して、水素濃度が高く、これをゲイト絶縁膜に用いた T F T の特性は極めて悪かった。このような問題から、ゲイト絶縁膜はスパッタ法等の物理的気相成長（P V D）法、あるいはプラズマ C V D 法、熱 C V D 法等の化学的気相成長（C V D）法を用いて作製せざるを得なかった。これらの方法では最高プロセス温度は 6 5 0 ° C 以下とすることができた。

【 0 0 0 9 】しかしながら、P V D 法、C V D 法によって作製した絶縁膜は不對結合手や水素の濃度が高く、また、界面特性も良くなかった。そのため、ホットエレクトロン等の注入に対しても弱く、不對結合手や水素が原因となって、電荷捕獲（再結合）中心が形成されやすかった。また、耐圧も低かった。特に、結晶性の珪素との界面においては、再結合中心が多く形成された。このため、T F T のゲイト絶縁膜として用いた場合に、電界移動度やサブスレッシュホールド特性値（S 値）が、良くないという問題点、あるいはゲイト電極のリーク電流が多く、オン電流の低下（劣化・経時変化）が大きいという問題点があった。

【 0 0 1 0 】例えば、P V D 法であるスパッタ法を用いる場合には、高純度の酸素と珪素からなる合成石英をターゲットとすれば、原理的には酸素と珪素の化合物の被膜のみが形成される。しかし、得られる被膜の酸素と珪素の比率が化学量論比に近くかつ、不對結合手の少ない酸化珪素膜を得ることは極めて難しかった。例えば、スパッタガスとして酸素を用いれば、化学量論比に近い酸化珪素膜を得ることができる。しかし、酸素は原子量が小さく、スパッタ速度（堆積速度）が小さく、量産を考慮した場合、スパッタガスとしては不適切であった。

【 0 0 1 1 】また、アルゴン等の雰囲気においては、十分な成膜速度が得られたものの、酸素と珪素の比率が化学量論比と異なり、ゲイト絶縁膜としては極めて不適当なものであった。さらに、スパッタ雰囲気をどのようにしても珪素の不對結合手を低減することは難しく、成膜

後に水素アニールをおこなうことによって、珪素の不對結合手 $\text{Si}\cdot$ もしくは $\text{SiO}\cdot$ を $\text{Si-H}$ 、 $\text{Si-OH}$ として、安定化させることが必要であった。しかしながら、 $\text{Si-H}$ 、 $\text{Si-OH}$ 結合は不安定で、ホットエレクトロン等の加速した電子によって、容易に切断され、もとの珪素の不對結合手に変化してしまった。このような弱い結合 $\text{Si-H}$ 、 $\text{Si-OH}$ の存在が上述のホットエレクトロン注入による劣化の要因となったものである。

【0012】同様にプラズマCVD法を用いて作製された酸化珪素膜にも $\text{Si-H}$ 、 $\text{Si-OH}$ の形で多くの水素が含有されており、上記の問題の源泉となっていた。加えて、比較的扱いやすい珪素源として、テトラ・エトキシ・シラン( $\text{TEOS}$ )を用いた場合には、炭素が酸化珪素膜中に含まれるという問題もあった。本発明は、このようなPVD法やCVD法で堆積された酸化珪素膜の特性を改善する手段を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明では、 $500\sim700^\circ\text{C}$ の温度で珪素膜を酸化することによって形成された熱酸化膜、あるいは、PVD法もしくはCVD法によって、島状の結晶性珪素を覆って堆積された酸化珪素を主成分とする絶縁膜に対して、紫外光によって励起された、もしくは、光分解された窒素酸化物を有する反応性の高い気体雰囲気中で $400\sim700^\circ\text{C}$ の熱アニールをおこなうことによって、酸化珪素膜を改質し、これをゲイト絶縁膜として用いることを特徴とする。本発明で使用する窒素酸化物としては、一酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )、一酸化窒素( $\text{NO}$ )、二酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )等の窒素酸化物(一般式で $\text{NO}_x$ ： $0.5\leq x\leq 2.5$ で表される)が好ましい。

【0014】ただし、この雰囲気に水( $\text{H}_2\text{O}$ )や炭酸ガス( $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等)が混入していることは好ましくない。水や炭酸ガスは $1\text{ppm}$ 以下、好ましくは $10\text{ppb}$ 以下とすべきである。また、必要に応じて、上記の窒素酸化物でのアニール工程の後に、同じく紫外光によって励起もしくは分解されたアンモニア( $\text{NH}_3$ )、ヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )等の窒化水素(一般式で $\text{N}_x\text{H}_y$ ： $1.5\leq x\leq 3$ で表される)を導入し、 $400\sim700^\circ\text{C}$ の熱アニールをおこなってもよい。この場合にも雰囲気中の水( $\text{H}_2\text{O}$ )や炭酸ガス( $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等)の濃度は $1\text{ppm}$ 以下、好ましくは $10\text{ppb}$ 以下とすべきである。

【0015】以下においては、本発明において、紫外光によって励起もしくは分解された窒素酸化物(もしくは窒化水素)を有する気体を反応性窒素酸化物(反応性窒化水素)という。本発明においては、反応性窒素酸化物(もしくは反応性窒化水素)は窒素酸化物(窒化水素)のみからなっているてもよいし、アルゴンやその他の不活性な気体が混入されているてもよい。このような反応性窒

素酸化物あるいは反応性窒化水素を用いた熱アニールによって、酸化珪素膜の特性、特に、珪素膜との界面における特性が改善される。

【0016】上記のような反応性窒素酸化物あるいは窒化水素を用いた熱アニールの工程の前後に、通常の(励起状態の分子や活性種の濃度の低い)窒化水素や窒素酸化物、あるいは水素、酸素、オゾン等の雰囲気中で熱アニールをおこなってもよい。本発明を実施するための装置の例を図1に示す。本発明を実施するには窒素酸化物もしくは窒化水素を紫外光によって励起するための第1の反応室1と、第1の反応室によって得られた反応性の窒素酸化物や窒化水素を導入し、 $400\sim700^\circ\text{C}$ の温度でゲイト絶縁膜を熱アニール処理するための第2の反応室が必要である。図1(A)においては、1が第1の反応室であり、2が第2の反応室である。そして、これらの反応室やその間の配管は適切な温度に保たれることが望ましい。図1(A)には、第2の反応室2を加熱するためのヒーター3のみを示したが、第1の反応室1や配管にも加熱するためのヒーターを設けてもよい。

【0017】第1の反応室においては、気体を反応性とするために可能な限り紫外光が照射される構造とするとよい。図1(B)には第1の反応室の概念図を示すが、気体を導入するための紫外光を透過する配管6(これは合成石英が好ましい)を折り曲げ、その間に紫外光源(例えば、低圧水銀ランプ)を配置するような構造とするとよい。図1(C)は同図(B)の点線における断面を示したもので、配管6の間に低圧水銀ランプ7が配置されている。第1の反応室の温度は室温でもよいが、 $400\sim700^\circ\text{C}$ に保たれると、なお好ましい。また、第2の反応室における温度分布や変動をさける目的からは、第1の反応室の温度は第2の反応室の温度と同じ保たれることが理想的である。

【0018】本発明においては、第2の反応室の温度の下限は反応速度、上限は基板等の熱処理される物質によって決定され、これらを鑑みて、第2の反応室の温度としては、 $400\sim700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $450\sim650^\circ\text{C}$ が適切である。第2の反応室の温度は高いほど、反応は進行しやすいが、例えば、ガラス基板を使用する場合には、熱収縮等を引き起こすことがある。特に $650\sim700^\circ\text{C}$ では、多くのガラス基板が熱収縮を引き起こし、微細なパターンを形成する上で問題となる。ガラス基板を使用する場合にはその歪点以下の温度とすることが望まれる。

【0019】第1の反応室と第2の反応室の間の配管の温度が極めて低い場合には、第1の反応室で励起された気体分子が基底状態に戻り、反応性が低下する。したがって、反応性を維持するためには、配管においても適切な温度に保たれることが望ましい。また、配管の内壁は反応性の気体分子が反応しないように、石英を主成分とする材料によって構成することが望ましい。好ましく

は、90mol%以上の酸化珪素よりなる高純度石英を用いると良い。

【0020】内壁が金属材料からなっていると、原子状あるいは励起した分子が基底状態に戻ったり、再結合したりして安定化し、反応性でなくなる。しかし、内壁が石英の場合には、そのような効果は小さく、例えば、第1の反応室から50~100cm離れていても、多くの原子・分子が活性化状態にあった。第2の反応室2にはサセプター4に多数の基板5を乗せ、一度に多数の基板が処理できるようにするとよい。また、第2の反応室の雰囲気

の圧力を大気圧より低くすることも有効である。  
【0021】本発明におけるゲイト絶縁膜の作製方法としては、例えば、PVD法としてはスパッタ法、CVD法としては、プラズマCVD法、減圧CVD法、大気圧CVD法を用いればよい。その他の成膜方法を用いることも可能である。プラズマCVD法、減圧CVD法としては、TEOSを原料とする方法を用いてもよい。プラズマCVD法によってTEOSと酸素を原料として酸化珪素膜を堆積するには、基板温度は200~500℃とすることが望ましい。また、減圧CVD法においてTEOSとオゾンを用いた反応は比較的低温（例えば、375℃±20℃）で進行し、プラズマによるダメージが無い酸化珪素膜を得ることができる。同様に減圧CVD法によって、モノシラン(SiH<sub>4</sub>)と酸素(O<sub>2</sub>)、あるいはモノシランと一酸化二窒素等の窒素酸化物を原料としてもプラズマによるダメージが無い酸化珪素膜が得られる。

【0022】モノシランと一酸化二窒素等の窒素酸化物の組合せはプラズマCVD法に用いてもよい。また、プラズマCVD法のうち、ECR（電子サイクロトロン共鳴）条件の放電を用いるECR-CVD法は、プラズマによるダメージが小さいので、より良好なゲイト絶縁膜を形成することができる。本発明者の知見では、ある程度固い酸化珪素を主成分とする絶縁膜がTFTのゲイト絶縁膜として適していた。具体的な指標としては、フッ化水素酸1、フッ化アンモニウム50、酢酸50の比率で混合された23℃の緩衝フッ酸によるエッチングレートが1000Å/分以下、典型的には300~800Å/分である酸化珪素膜が好ましいことが明らかになった。平均して1×10<sup>17</sup>~1×10<sup>19</sup>原子/cm<sup>3</sup>の窒素が含有されて酸化珪素膜では、このようなエッチングレートの条件を満たすものが多かった。

【0023】本発明において活性層となる結晶性珪素を形成するには、プラズマCVD法、減圧CVD法等のCVD法によって得られる非晶質珪素膜を出発材料として用いるが、結晶化方法として大きく分けて2通りの方法がある。第1は、非晶質珪素膜を形成した後、500~650℃の温度で適切な時間の熱アニールを実施することにより、結晶化せしめる方法である。その結晶化の際に、ニッケル、鉄、白金、パラジウム、コバルト等の非

晶質珪素の結晶化を促進する元素を添加してもよい。これらの元素を添加すると、結晶化温度を低下させ、また、結晶化時間を短縮することができる。

【0024】これらの元素は高濃度に含有されていると珪素の半導体特性を損なうので、結晶化に十分で、かつ、半導体特性にほとんど影響のない低濃度であることが望まれる。すなわち、2次イオン質量分析法(SIMS)によって測定した珪素膜における最小値が1×10<sup>16</sup>~3×10<sup>19</sup>原子/cm<sup>3</sup>の濃度であることが好ましい。このような結晶化を促進する元素の濃度分布は珪素膜の処理方法によって変わるので、最小値は界面において得られる場合もあるし、膜の中央付近において得られる場合もある。第2の方法としては、非晶質珪素膜にレーザー等の強光を照射することによって結晶化させる、いわゆるレーザーアニール法がある。上記、第1、第2の方法のうち、いずれの方法を選択するかは本発明を実施するものが必要とするTFTの特性、利用できる装置、設備投資額等を勘案して決定すればよい。

【0025】また、第1の方法と第2の方法を組み合わせてもよい。例えば、熱アニールによって結晶化させた後、レーザーアニール法によってさらに結晶性を高める方法を用いてもよい。特に、ニッケル等の結晶化促進元素を添加して熱アニールをおこなった場合には、結晶粒界等に非晶質部分が残されることが観察されたが、このような非晶質部分を結晶化させるにはレーザーアニール法が有効である。逆に、レーザーアニール法によって結晶化させた珪素膜を、熱アニールすることにより、レーザーアニールによって生じた膜の応力歪みを緩和させることができる。

【0026】また、ゲイト絶縁膜の成膜前に窒素酸化物または酸素または窒素を有する雰囲気中でのUV光の照射による処理を行うことは有効である。この処理を行うことで、活性層とゲイト絶縁膜との界面における電荷捕獲中心や電荷の密度を下げるができる。このUV光の照射も400℃~700℃の加熱を同時に行うことが有用となる。

【0027】このゲイト絶縁膜の形成前の処理は、活性層（島状半導体領域）の表面の洗浄を行う工程であると理解できる。また窒素酸化物または酸素を用いた場合には、洗浄と同時にその表面に薄い酸化膜を形成する工程であるといえる。

【0028】この窒素酸化物または酸素または窒素を有する雰囲気中でのUV光の照射による処理を行うことによる活性層の表面の洗浄の効果を最大限生かすために、次のゲイト電極の形成の工程まで間、洗浄な雰囲気に保つことが重要となる。

【0029】この処理を行うことで、活性層の表面を洗浄することができ、活性層の表面に存在する有機物に起因する再結合中心や不要な電荷の発生を抑制することができる。また、活性な窒素または酸素（特に酸素）の作

用によって、活性層表面の不對結合手を中和することができ、不要な準位の存在を抑制することができる。

【0030】上記構成において、窒素酸化物または酸素または窒素にアンモニアさらにはヒドラジンを含むさせてもよい。

【0031】また、窒素酸化物、酸素、窒素から選ばれた2種類以上のガスを雰囲気として用いてもよい。

【0032】またこのゲート絶縁膜の形成前に行われる処理に併用して、ゲート絶縁膜の形成後にさらに本明細書で開示する処理を行うことは非常に有効である。

【0033】

【作用】500~700℃という低温で酸化して得られた熱酸化膜やCVD法もしくはPVD法によって成膜した酸化珪素膜には多くの珪素の不對結合手、あるいはSi-H結合やSi-OH結合が含まれている。このような酸化珪素膜を800℃以上の高温で一酸化二窒素雰囲気中で処理すると、酸化珪素中のSi-H結合は窒化あるいは酸化され、 $Si \equiv N$ 、あるいは $Si_3 = N-O$ 結合、 $Si-N=O$ 結合等に変化する。Si-OH結合も同様に变化する。特にこの反応は酸化珪素と珪素の界面で進行しやすく、結果として窒素は酸化珪素-珪素界面に集中する。このような手段で界面付近に集中して添加される窒素の量は、酸化珪素膜の平均的な濃度の10倍以上になる。また、酸化珪素中に0.1~10原子%、代表的には、1~5原子%の窒素が含ませしめると、ゲート絶縁膜として好ましい。

【0034】しかしながら、750℃以下の低温では、このような反応は進行しなかった。これは、一酸化二窒素がこのような低温では分解しないので、酸化珪素膜の内部にまで進入するような活性な原子・分子が得られなかったためである。すなわち、上記の反応においては、一酸化二窒素の分解反応が律速となっていた。一酸化窒素や二酸化窒素のような他の窒素酸化物でも最適な温度は違っても同様であり、本発明の目的とするような400~700℃、好ましくは、450~650℃では酸化珪素膜および酸化珪素膜と活性層との界面の改質は不可能であった。

【0035】ところが、窒素酸化物を反応性のものとすると、その中に活性な原子・分子が含まれているため、700℃以下の温度においても、酸化珪素膜の内部にまで進入して、上記の反応を起こす。本発明は反応性となった窒素酸化物が適切な条件のもとでは、反応性を長く保ち、空間的に移動させることが可能であることに着目したものである。すなわち、紫外光を照射することにより反応性とした窒素酸化物を、400~700℃の反応室に導き、ゲート絶縁膜と反応させることができる。本発明においても熱アニールのために400~700℃という温度は必要であるが、この温度は窒素酸化物を分解するための温度ではなく、活性な原子・分子が酸化珪素膜内部に進入するために必要な温度である。

【0036】同様な現象はアンモニア、ヒドラジン等の窒化水素の雰囲気においても起こる。例えば、アンモニア雰囲気中で850℃以上の高温でCVD法やPVD法によって堆積された酸化珪素膜のアニールをおこなうと、珪素の不對結合手やSi-H結合やSi-OH結合が窒化され、 $Si \equiv N$ 等に変化する。この反応も650℃以下では進行しないが、これは、アンモニアが分解して、活性な窒素原子を得るには850℃以上の高温が必要だからである。

10 【0037】したがって、予めアンモニアを反応性としておけば、400~700℃の低温であっても窒化反応が進行する。なお、窒化水素での処理では、Si-H結合、Si=O結合が窒化され、 $Si-N=H_2$ となることもある。これは反応性でない場合でも同様である。このような結合はその後に一酸化二窒素雰囲気でのアニールによって、極めて安定な $Si \equiv N$ 結合や $Si-N=O$ 結合に変換される。

【0038】なお、窒化水素を用いた場合と、窒素酸化物を用いた場合でゲート絶縁膜に対する反応が異なる。そのことを図7を用いて説明する。図7のaは結晶性珪素の活性層にスパッタ法によって酸化珪素膜を堆積したものの窒素濃度を2次イオン質量分析法(SIMS)によって分析したものである。定量値は酸化珪素(ゲート絶縁膜)部分においてのみ有効であり、 $1 \times 10^{18}$ 原子/cm<sup>3</sup>の窒素が含まれている。活性層とゲート絶縁膜の界面付近では窒素濃度にピークが観察されるが、これは材料の不連続性による効果(マトリクス効果)によるもので、実際に窒素濃度が界面で増大しているわけではない。

30 【0039】これを図1の装置を用いて、まず、一酸化窒素雰囲気中で1時間アニールする。この際、第1および第2の反応室とも600℃とする。このような処理を施した酸化珪素膜を同様にSIMSで分析すると、図7のbようになる。一酸化二窒素で処理した結果、aと同様に界面で窒素濃度のピークが観察されるが、その最大値はaより2桁も大きい。これは、マトリクス効果の寄与ももちろん存在するが、それ以上に、実際に界面付近に窒素が集積していることを意味するものである。

【0040】このように界面に窒素が集積し、酸化窒化珪素膜となると、原子間の結合がより強固となるため、ホットエレクトロン等の注入があっても、これによって欠陥が生じる可能性は低下する。このようにして、ゲート絶縁膜の物性を改善できる。これだけでも十分な効果が得られるが、さらに、アンモニア等の紫外光によって励起もしくは分解させた窒化水素を用いてアニールをおこなうと、より大きな効果を得ることができる。

【0041】上記の一酸化二窒素のアニールの後に、やはり図1の装置を用いて、アンモニア雰囲気で1時間アニールする。第1および第2の反応室の温度は600℃とする。このような処理を施した酸化珪素膜をSIMS

Sで分析すると、図7のcのようになる。すなわち、ゲイト絶縁膜全般において窒素濃度が高まり、特に界面に集中して、観察されるわけではない。このように、アンモニア処理することにより、酸化珪素は酸化窒化珪素となる。この結果、膜全体の耐圧が向上する。

【0042】本発明をスパッタ法によって成膜した酸化珪素膜（特に、膜中の酸素濃度が化学量論比より少ない酸化珪素膜）に適用した場合には特に効果が顕著である。すなわち、このような膜を反応性の窒素酸化物雰囲気中でアニールすれば、不足した酸素を補うことができ、酸化珪素膜の組成を化学量論比に近づけることが可能となるからである。同様に、反応性の窒化水素雰囲気でのアニールでは、酸素の入るべき位置に窒素が入ることにより、電気的に安定な酸化窒化珪素膜となる。

【0043】上記のことはスパッタ法による酸化珪素膜の成膜が不利でないことを示すものである。すなわち、従来、スパッタ法によって酸化珪素膜を形成するには、組成を化学量論比に近づけるため、限られた条件の雰囲気中しかおこなえなかった。例えば、雰囲気として、酸素とアルゴンの混合雰囲気の系を考えると、酸素/アルゴン>1という条件を満たすことが必要で、好ましくは、純粋な酸素雰囲気中でおこなうことが望まれた。そのため、成膜速度が低く、量産に適さなかった。また、酸素は反応性のガスであり、真空装置、チャンバー等が酸化されることも問題であった。

【0044】しかしながら、本発明によって、化学量論組成より離れた組成の酸化珪素膜であっても、本発明によってゲイト絶縁膜として用いるに適する酸化珪素膜に変換できるので、同じ酸素とアルゴンの混合雰囲気の系においても、酸素/アルゴン $\leq$ 1というように、成膜速度に関してより有利な条件で実施することができる。例えば、純粋なアルゴン雰囲気のように極めて成膜速度が高く、安定した条件で成膜することも可能となった。

【0045】本発明を、TEOS等の炭素を含む珪素源を用いて、プラズマCVD法、減圧CVD法等のCVD法によって形成された酸化珪素膜に対して適用すると格別の効果が得られる。これらの酸化珪素膜には炭素が多量に含有され、特に、珪素膜との界面付近に存在する炭素はTFETの特性を低下させる原因であった。本発明の反応性の窒素酸化物雰囲気でのアニールによって、酸化を進行させると、その際に、炭素も酸化され、炭酸ガスとして外部に放出され、膜中の炭素濃度を低減させることができる。

【0046】このプロセスを図5を用いて説明する。この例では窒素酸化物として一酸化二窒素を用いる。反応性の一酸化二窒素には原子状の窒素や酸素が多く含まれている。これらは容易に酸化珪素膜の内部に進入することができる。そして、酸化珪素内部に存在する炭素（多くはSi-C結合という形で存在する）と原子状の酸素が化合して化学的に極めて安定な炭酸ガスとなり、外部

に排出される。一方、炭素と結合していた珪素は不對結合手が残るが、これは窒化されてSi-N結合等に変換される。

【0047】本発明を、ニッケル、コバルト、鉄、白金、パラジウム等の非晶質珪素膜の結晶化を促進する元素を添加して結晶化させた結晶性珪素膜からなる活性層に適用した場合には格別の効果を有する。このような結晶化促進元素を添加して結晶化させた珪素膜の結晶性はことのほか良好であり、電界効果移動度も非常に高いものが得られたが、それだけにゲイト絶縁膜としても特性のよいものが望まれていた。本発明によるゲイト絶縁膜はそれにふさわしいものである。また、本発明のアニール工程により、結晶粒界等に残存する非晶質領域も結晶化でき、さらに結晶性を改善できる。

【0048】本発明をレーザーアニールを施した珪素膜を用いる活性層に対して適用した場合には、本発明のアニール工程の際に、ゲイト絶縁膜の特性が改善される効果に加えて、レーザーアニールによって発生した珪素膜に対する歪みを該アニール工程において同時に緩和できるという効果も有する。また、モノドメイン構造のように極めて結晶性のよい珪素膜に用いた場合には、ゲイト絶縁膜として熱酸化膜と同等の特性が要求されるが、本発明によって処理された熱酸化膜、CVD酸化膜、PVD酸化膜はその目的に適合するものである。

【0049】

【実施例】

【実施例1】本実施例を図2に示す。本実施例は、ゲイト絶縁膜としてスパッタ法によって形成された酸化珪素膜を使用し、本発明による熱アニールを施してNチャネル型TFETを形成した例である。まず、基板11（コーニング7059、100mm $\times$ 100mm）上に下地の酸化膜12として、スパッタ法で酸化珪素膜を1000 $\sim$ 3000Å、例えば2000Å成膜した。この下地の酸化珪素膜12は基板からの汚染を防ぐためのものである。酸化珪素膜は酸素雰囲気もしくは一酸化二窒素雰囲気において、640℃で4時間の熱アニールをおこなう、その表面の状態を安定化させた。

【0050】次に、プラズマCVD法によって非晶質珪素膜を100 $\sim$ 1500Å、例えば500Å成膜した。その後、ニッケル、鉄、白金、パラジウム、コバルト等の結晶化を促進させる元素を非晶質珪素膜に微量添加してアニールし、結晶性珪素膜13を得た。本実施例においては、酢酸ニッケル溶液を非晶質珪素膜上に滴下して、スピンドライをおこなって、非晶質珪素膜上に酢酸ニッケルの極めて薄い膜を形成した。その後、窒素雰囲気中において、550℃、4時間の熱アニールを施すことによってニッケルを非晶質珪素膜に導入し、結晶化せしめた。以上の工程の後、さらに、得られた結晶性珪素膜の結晶性を向上させるためにレーザーアニールを施してもかまわない。（図2（A））

【0051】次に、結晶性珪素膜13のエッチングをおこなって島状珪素膜14を形成した。この島状珪素膜14は、TFTの活性層である。そして、この島状珪素膜14を覆うように、ゲイト絶縁膜15として厚さ200~1500Å、例えば1000Åの酸化珪素膜をスパッタ法によって形成した。本実施例においては、合成石英のターゲットを用い、酸素雰囲気中においてスパッタすることによって酸化珪素膜を形成した。スパッタガスとしては、アルゴンを用いてもよい。なお、本実施例においては、スパッタガスの圧力を1Pa、投入電力を350W、基板温度を200℃とした。

【0052】ゲイト絶縁膜15を形成したのち、本発明のアニール処理をおこなってゲイト絶縁膜、特に、ゲイト絶縁膜と活性層の界面の特性を向上させた。本実施例においては、図1に示す装置を用いた。また、アニールに用いる気体として、一酸化二窒素を用いた。本実施例においては、第1の反応室1の温度は500~650℃、第2の反応室5の温度は500℃~650℃が好ましかった。本実施例では、どちらも550℃とした。また、その間の配管の温度も550℃とした。

【0053】各反応室の圧力は0.5~1.1気圧が好ましかったが、より減圧雰囲気としてもよかった。本実施例では1気圧とした。また、一酸化二窒素の流量は本実施例では5リットル/分とした。さらに、熱アニール時間は、本実施例では0.5~6時間、例えば、1時間とした。第1の反応室1における紫外光源としては、低圧水銀ランプの中心波長246nmのものを用いた。この処理の結果、酸化珪素膜中および珪素膜との界面における水素が窒化あるいは酸化されて減少し、逆に界面における窒素濃度が増加した。(図2(B))

【0054】その後、厚さ3000Å~2μm、例えば5000Åのアルミニウム(1wt%のSi、もしくは0.1~0.3wt%のScを含む)膜をスパッタ法によって形成して、これをパターニングしてゲイト電極16を形成した。そして、アンモニアによってpH≒7に調整した1~3%の酒石酸のエチレングリコール溶液に基板を浸し、白金を陰極、このアルミニウムのゲイト電極16を陽極として、陽極酸化をおこなった。陽極酸化は、最初一定電流で140Vまで電圧を上げ、その状態で1時間保持して終了させた。このようにして、厚さ約2000Åの陽極酸化物を形成した。(図2(C))

【0055】その後、イオンドーピング法によって、島状珪素膜14にゲイト電極16をマスクとして自己整合的に不純物として燐を注入した。このときドーズ量は $1 \times 10^{14} \sim 8 \times 10^{15}$ 原子/cm<sup>2</sup>、加速電圧は50~90kVが好ましかった。本実施例では、ドーズ量は $1 \times 10^{15}$ 原子/cm<sup>2</sup>、加速電圧は80kVとした。この結果、N型の不純物領域(ソース/ドレイン領域)17が形成された。(図2(D))

さらに、レーザー光の照射によってドーピングされた不

純物領域の活性化をおこなった。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20nsec)を使用し、エネルギー密度は200~400mJ/cm<sup>2</sup>、例えば250mJ/cm<sup>2</sup>とした。

【0056】その後、全面に層間絶縁膜18として酸化珪素膜をプラズマCVD法によって3000Å形成し、この層間絶縁膜18とゲイト絶縁膜15をエッチングしてソース/ドレイン領域17にコンタクトホールを形成した。さらに、アルミニウム膜をスパッタ法によって5000Å成膜して、これをエッチングし、ソース/ドレイン電極19、20を形成した。以上の工程によってNチャネル型のTFTを作製した。(図2(E))

【0057】このようにして形成されたTFTは、ゲイト絶縁膜の耐性が優れているため、劣化が少なく、特性の優れたTFTが得られた。例えば、ドレイン電圧を+14Vに固定し、ゲイト電圧を-17~+17Vまで、変動させ、TFTの特性の劣化を評価した。最初に測定して得られた電界効果移動度 $\mu_0$ と、上記の電圧印加の後に測定して得られた電界効果移動度 $\mu_{10}$ において、 $1 - (\mu_{10}/\mu_0)$ を劣化率と定義すると、本実施例で得られたTFTの劣化率は1.3%であった。比較のために、本発明のゲイト絶縁膜の熱アニール工程を一酸化二窒素雰囲気ではなく、窒素雰囲気として、550℃/3時間のアニール処理をおこなったものでは、他の作製条件が全く同じでも、劣化率は52.3%もあった。

【0058】〔実施例2〕本実施例を図3に示す。本実施例は、ゲイト絶縁膜としてTEOSおよび酸素を原料ガスとしたプラズマCVD法によって堆積した酸化珪素膜を使用し、本発明による熱アニールを施してCMOS型のTFTを形成した例である。まず、基板21(NHテクノグラス製NA35、100mm×100mm)上に下地の酸化膜22として、酸化珪素膜をスパッタ法で2000Å成膜した。

【0059】次に、プラズマCVD法によって非晶質珪素膜を500Å成膜した。その後、実施例1と同様に、酢酸ニッケル溶液をスピンドライをおこなうことによって、非晶質珪素膜上に酢酸ニッケルの膜を形成した。その後、窒素雰囲気中において、550℃、4時間の熱アニールを施すことによって非晶質珪素膜にニッケルを導入し、結晶化せしめた。その後、さらに結晶性を向上させるためにKrFエキシマレーザー(波長248nm)を用いて、レーザーアニールを施した。レーザーのエネルギー密度は250~350mJ/cm<sup>2</sup>が適当であった。本実施例では300mJ/cm<sup>2</sup>とした。以上のようにして、結晶性珪素膜23を得ることができた。このようにして得られた結晶性珪素膜は、比較的大きな(~10μm□)結晶粒であり、かつ、その数倍~10数倍の範囲において同一の結晶方位を示す、モノドメイン構造を有していた。(図3(A))

【0060】次に、結晶性珪素膜23をエッチングし



て、島状珪素膜 2 4、2 5 を形成した。この島状珪素膜 2 4、2 5 は T F T の活性層となるものである。本実施例では、ランダムに活性層を形成したが、その中に T F T のチャネル形成領域がモノドメイン構造であるものも多く観察された。その後、この島状珪素膜 2 4、2 5 を覆うように、ゲイト絶縁膜 2 6 として厚さ 2 0 0 ~ 1 5 0 0 Å、例えば 1 0 0 0 Å の酸化珪素膜を形成した。本実施例においては、T E O S および酸素を原料ガスとして、プラズマ C V D 法によって酸化珪素膜を形成した。このとき、成膜条件としては、ガス圧を 4 P a、投入電力を 1 5 0 W、基板温度を 3 5 0 °C とした。

【0 0 6 1】ゲイト絶縁膜を形成したのち、本発明のアニール処理をおこなってゲイト絶縁膜、特に、ゲイト絶縁膜と活性層の界面の特性を向上させた。本実施例においては、まず、基板を図 1 の熱アニール装置に置き、最初は反応室 2 に水素を流し、3 5 0 °C、2 時間の熱アニールを施した。この結果、酸化珪素膜中に存在する不対結合を水素で埋めることができた。次に、一酸化二窒素とアルゴンの混合気体（一酸化二窒素：アルゴン = 1 : 1）を流した。第 2 の反応室の温度は 6 0 0 °C とした。反応室の圧力は 1 気圧、反応ガスの流量は 8 リットル / 分、熱アニール時間は 1 時間とした。

【0 0 6 2】以上の工程によって、酸化珪素膜中および珪素膜との界面における水素が窒化あるいは酸化されて減少した。この際、T E O S を原料ガスとしたため、熱アニール前の酸化珪素膜には炭素が含有されているが、この炭素も酸化され、炭酸ガスとして放出されて減少した。こうしてゲイト絶縁膜として好ましい酸化珪素膜とすることができた。（図 3 (B)）

その後、厚さ 6 0 0 0 Å の多結晶シリコン膜を減圧 C V D 法によって形成して、これをパターニングしてゲイト電極 2 7、2 8 を形成した。多結晶シリコン膜には導電性を向上せしめるために微量の燐を添加した。（図 3 (C)）

【0 0 6 3】その後、イオンドーピング法によって、島状珪素膜 2 4、2 5 にゲイト電極 2 7、2 8 をマスクとして自己整合的に不純物を注入した。まず、P チャネル型の T F T を形成する領域をフォトレジストのマスク 2 9 で覆って燐を注入し、N 型不純物領域 3 0（ソース / ドレイン領域）を形成した。このときドーズ量は  $1 \times 10^{14} \sim 8 \times 10^{16}$  原子 /  $\text{cm}^2$ 、加速電圧は 5 0 ~ 9 0 k V が好ましかった。本実施例では、ドーズ量を  $5 \times 10^{14}$  原子 /  $\text{cm}^2$ 、加速電圧は 8 0 k V とした。（図 3 (D)）

【0 0 6 4】その後、N チャネル型の T F T を形成する領域をフォトレジストのマスク 3 1 で覆って硼素を注入し、P 型不純物領域 3 2（ソース / ドレイン領域）を形成した。このときドーズ量は  $1 \times 10^{14} \sim 8 \times 10^{16}$  原子 /  $\text{cm}^2$ 、加速電圧は 4 0 ~ 8 0 k V が好ましかった。本実施例では、ドーズ量を  $1 \times 10^{16}$  原子 / c

$\text{m}^2$ 、加速電圧は 6 5 k V とした。（図 3 (E)）

【0 0 6 5】さらに、レーザー光の照射によってドーピングされた不純物領域 3 0、3 2 の活性化をおこなった。レーザー光としては、K r F エキシマレーザー（波長 2 4 8 n m、パルス幅 2 0 n s e c）を使用し、エネルギー密度は 2 0 0 ~ 4 0 0  $\text{mJ} / \text{cm}^2$ 、例えば 2 5 0  $\text{mJ} / \text{cm}^2$  とした。その後、全面に層間絶縁膜 3 3 として酸化珪素膜をプラズマ C V D 法によって 5 0 0 0 Å 形成し、この層間絶縁膜 3 3 とゲイト絶縁膜 2 6 をエッチングしてソース / ドレイン領域 3 0、3 2 にコンタクトホールを形成した。さらに、アルミニウム膜をスパッタ法によって 5 0 0 0 Å 成膜して、エッチングをおこない、ソース / ドレイン電極 3 4、3 5、3 6 を形成して、C M O S 型の T F T を作製した。（図 3 (F)）

【0 0 6 6】〔実施例 3〕本実施例を図 4 に示す。本実施例は、E C R - C V D 法によって形成された酸化珪素膜を使用し、本発明による熱アニールを施して、アクティブマトリクス回路のスイッチングトランジスタ（画素 T F T）として、P チャネル型の T F T を形成した例である。まず、基板 4 1（1 0 0 m m × 1 0 0 m m）上に下地の酸化膜 4 2 として、減圧 C V D 法で酸化珪素膜を 3 0 0 0 Å 成膜した。

【0 0 6 7】次に、プラズマ C V D 法によって非晶質珪素膜を 5 0 0 Å 成膜した。その後、実施例 1 と同様に、酢酸ニッケル溶液をスピンドライをおこなうことによって、非晶質珪素膜上に酢酸ニッケルの膜を形成し、さらに、窒素雰囲気中において、5 5 0 °C、4 時間の熱アニールを施すことによって、結晶化せしめ、結晶性珪素膜 4 3 を得た。その後、結晶性を向上させるためにレーザーアニールを施してもかまわない。（図 3 (A)）

【0 0 6 8】次に、結晶性珪素膜 4 3 のパターニングをおこなって島状珪素膜 4 4 を形成した。この島状珪素膜 4 4 は T F T の活性層となるものである。そして、この島状珪素膜を覆うように、ゲイト絶縁膜として厚さ 1 2 0 0 Å の酸化珪素膜 4 5 を形成した。本実施例においては、モノシラン（ $\text{SiH}_4$ ）を原料ガス、一酸化二窒素を酸化剤として用いた E C R - C V D 法によって酸化珪素膜を形成した。このとき、酸化剤として一酸化二窒素以外に、酸素（ $\text{O}_2$ ）、一酸化窒素（ $\text{NO}$ ）、二酸化窒素（ $\text{NO}_2$ ）等を使用してもかまわない。また、このときの成膜条件としては、基板加熱をおこなわず、マイクロ波（周波数 2 . 4 5 M H z）の投入電力を 4 0 0 W でおこなった。

【0 0 6 9】なお、同じ原料ガス、酸化剤を用いて減圧 C V D 法によっても、同等な特性を有する酸化珪素膜が得られる。その際には、圧力 0 . 1 ~ 1 0 t o r r、温度 3 0 0 ~ 5 0 0 °C とすればよい。ゲイト絶縁膜を形成したのち、本発明のアニール処理をおこなってゲイト絶縁膜の特性を向上させた。本実施例においては、図 1

(A) の構造の反応炉を用いたが、本実施例では、第 1

の反応室1の構造は図6(A)(断面図)および同図(B)(上面図)に示すものを用いた。本装置においては、図1(B)に示されるような細かい配管を設けず、反応気体のチャンパー8の中に紫外光源9を配置した構造とした。

【0070】本実施例においては熱アニール雰囲気として、最初に一酸化二窒素を用い、その後、アンモニアに雰囲気を変えた。いずれの雰囲気においても第2の反応炉の温度は550℃とした。最初に第1の反応室を通過させた一酸化二窒素を2リットル/分の流量で1時間流した。その後、雰囲気をアンモニアに切替え、やはり2リットル/分の流量で1時間流した。この結果、酸化珪素膜を窒化することができた。(図4(B))

その後、厚さ6000Åのアルミニウム膜をスパッタ法によって形成して、これをパターニングしてゲイト電極46を形成した。アルミニウム膜にはヒロックを防止するために微量(0.1~0.5重量%)のスカンジウムを添加した。(図4(C))

【0071】その後、イオンドーピング法によって、島状珪素膜44にゲイト電極46をマスクとして自己整合的に不純物として硼素を注入した。このときドーズ量は $1 \times 10^{14} \sim 8 \times 10^{15}$ 原子/cm<sup>2</sup>、加速電圧は40~80kV、例えばドーズ量を $1 \times 10^{15}$ 原子/cm<sup>2</sup>、加速電圧は65kVとした。この結果、P型不純物領域47(ソース/ドレイン領域)が形成された。(図4(D))

さらに、レーザー光の照射によってドーピングされた不純物領域47の活性化をおこなった。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20nsec)を使用し、エネルギー密度は200~400mJ/cm<sup>2</sup>、例えば250mJ/cm<sup>2</sup>とした。

【0072】その後、全面に層間絶縁膜48として酸化珪素膜をプラズマCVD法によって3000Å形成し、この層間絶縁膜48とゲイト絶縁膜45をエッチングしてソース領域にコンタクトホールを形成した。さらに、アルミニウム膜をスパッタ法によって5000Å成膜して、エッチングをおこない、ソース電極49を形成した。(図4(E))

【0073】その後、パッシベーション膜50として酸化珪素膜をプラズマCVD法によって2000Å形成した。そして、パッシベーション膜50、層間絶縁膜48、ゲイト絶縁膜45をエッチングして、ドレイン領域にコンタクトホールを形成した。さらに、ITO膜をスパッタ法によって形成し、これをエッチングして画素電極51を形成した。以上の工程によって画素TFTを作製した。(図4(F))

【0074】【実施例4】図8に本実施例の作製工程を示す。図の符号において図2に示すものと同じものは、

【実施例1】において説明したものとその作製方法や作

製条件は同じである。

【0075】本実施例が特徴とするのは、活性層14を形成した後に一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)雰囲気において、低圧水銀ランプを活性層の表面に照射し、活性層の表面に存在する有機物を除去することである。

【0076】まずガラス基板11上に下地の酸化珪素膜12を形成し、さらに結晶性珪素膜13を形成した。

(図8(A))

【0077】そして結晶性珪素膜13をパターニングして、薄膜トランジスタの活性層14を形成した。そして、図1に示す装置を用いて一酸化二窒素雰囲気中において、低圧水銀ランプからの紫外光を活性層の表面に照射した。またこの際の加熱温度は550℃とした。(図8(B))

【0078】次にゲイト絶縁膜15を形成しさらにゲイト電極16とその周囲の陽極酸化物を形成した。

【0079】なお、ゲイト絶縁膜の形成は、650℃以下(できればガラス基板の歪点以下の温度)の温度における熱酸化法による酸化膜の形成をまず行い、その後にCVD法やスパッタ法による酸化珪素膜の形成により行うことがより好ましい。後の工程は【実施例1】の場合と同様にして(E)に示す薄膜トランジスタを完成させた。

【0080】【実施例5】図9に示すのは、図8(C)に示す状態においてMOS特性を測定した結果を示すものである。このMOS特性によって、薄膜トランジスタの特性に対してゲイト絶縁膜15が与える影響を評価することができる。

【0081】図9に示すグラフにおいて、V<sub>fb</sub>は図10に示すC-V特性において、規格化されたC(容量)の値が0.8となる電圧値として定義される。このV<sub>fb</sub>は一般に称されるフラットバンド電圧に対応するものである。フラットバンド電圧は、活性層(チャネル形成領域)とゲイト絶縁膜との仕事関数差、および活性層(チャネル形成領域)とゲイト絶縁膜中の固定電荷等の影響を打ち消すために必要な電圧として定義される。

【0082】上記V<sub>fb</sub>も活性層とゲイト絶縁膜との界面における固定電荷、可動電荷、界面準位の影響を表すものといえる。

【0083】このV<sub>fb</sub>は、C-V特性の計測において、ヒステリシスが生じないことが好ましい。即ち、図10に示すΔV<sub>fb</sub>が極力0に近い値であることが望ましい。またV<sub>fb</sub>が0Vに近い値であることが望ましい。

【0084】図9のNo5に示すようににも処理をしない場合、V<sub>fb</sub>の絶対値は大きい。これは活性層とゲイト絶縁膜との界面の状態が悪いことを示している。即ち、活性層とゲイト絶縁膜との界面に不要な電荷が存在していることを示している。

【0085】また、No1で示されるように単に加熱された一酸化二窒素雰囲気中における処理を行っただけで

は、やはり界面の状態が悪いことがわかる。一方、No 2で示されるように加熱された一酸化二窒素雰囲気中において紫外光を同時に照射することは、界面の状態を劇的に改善できることが分かる。またNo 3やNo 4の条件の場合を見れば明らかなように、同様の効果は一酸化二窒素を窒素や酸素に変更した場合でも得られることが分かる。

【0086】以上のことから、一酸化二窒素、窒素、酸素から選ばれた種類の加熱された雰囲気中において、紫外光を照射しながらの処理を活性層の表面に対して行うことで活性層とゲート絶縁膜との界面特性を著しく改善できることが結論される。

【0087】さらにこの結論を拡張すれば以下のことがいえる。即ち、一酸化二窒素、窒素、酸素から選ばれた種類以上の加熱された雰囲気中において、紫外光を照射しながらの処理を活性層の表面に対して行うことで、活性層の表面に存在する、または存在し得る固定電荷や可動電荷、さらにはトラップ準位の存在を抑制することができる。

【0088】この効果は活性層の表面にゲート絶縁膜を形成した場合の活性層の表面とゲート絶縁膜との界面における界面特性の改善効果として得ることができる。

【0089】

【発明の効果】上述のように、本発明によって、TFTの特性が大幅に改善された。すなわち、ゲート絶縁膜と活性層との界面においては再結合中心を低減することができ、この結果、S値および電界効果移動度が向上した。また、ゲート絶縁膜自体の耐圧も向上させることができ、TDD B (Time Dependence Dielectric breakdown) も向上させることができた。以上のようにゲート絶縁膜と界面の特性を向上させた結果、特に、ホットエレクトロンの注入に対してゲート絶縁膜に電子がトラップされるような欠陥が少ないため、ホットエレクトロンに

由来する劣化 (HotCarrier Degradation) が低減し、信頼性が向上した。

【0090】本発明では、素子に対する最高プロセス温度を700℃以下、好ましくは650℃以下とすることで、そのことによる工業的利益は格別のものがある。実施例では、ガラス基板上のTFTを中心に説明したが、多層集積回路 (立体集積回路、3次元集積回路ともいう) 等にも本発明を適用しても優れた効果が得られることは明らかである。このように本発明は工業上有益な発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を実施するための装置の概念図を示す。

【図2】 薄膜トランジスタの作製工程を示す。

【図3】 薄膜トランジスタの作製工程を示す。

【図4】 薄膜トランジスタの作製工程を示す。

【図5】 薄膜トランジスタの作製工程を示す。

【図6】 本発明を実施するための装置の概念図を示す。

【図7】 本発明による処理を施した酸化珪素膜中の窒素濃度を示す。

【図8】 薄膜トランジスタの作製工程を示す。

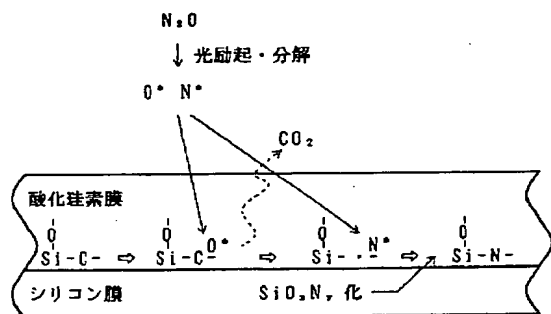
【図9】 MOS特性を示す。

【図10】 C-V特性を示す。

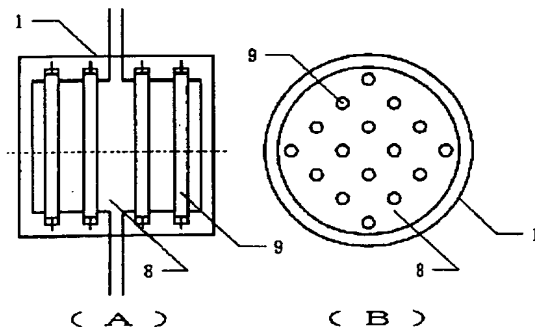
【符号の説明】

- 1・・・第1の反応室
- 2・・・第2の反応室
- 3・・・第2の反応室のヒーター
- 4・・・サセプター
- 5・・・基板
- 6・・・配管
- 7・・・紫外光源 (低圧水銀ランプ)

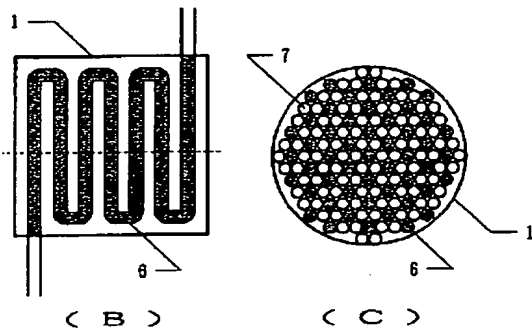
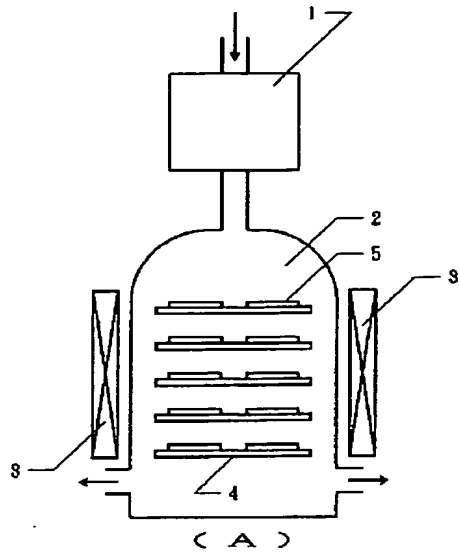
【図5】



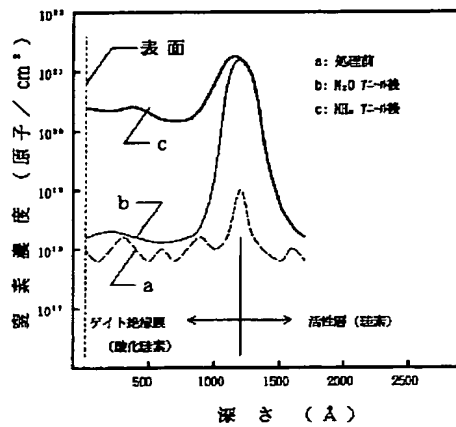
【図6】



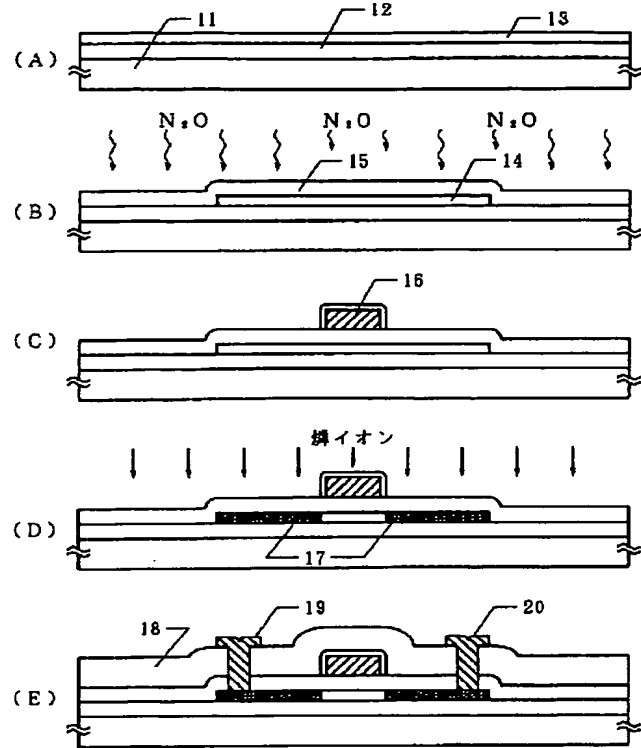
【図 1】



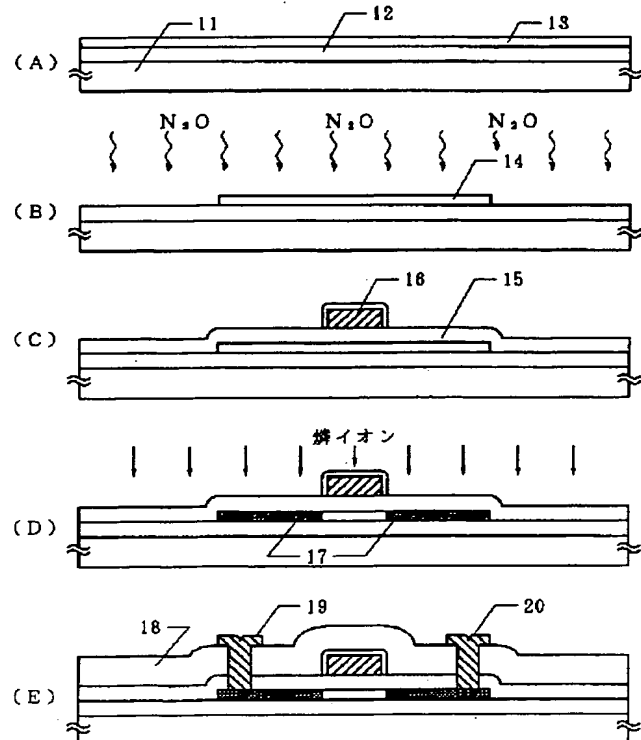
【図 7】



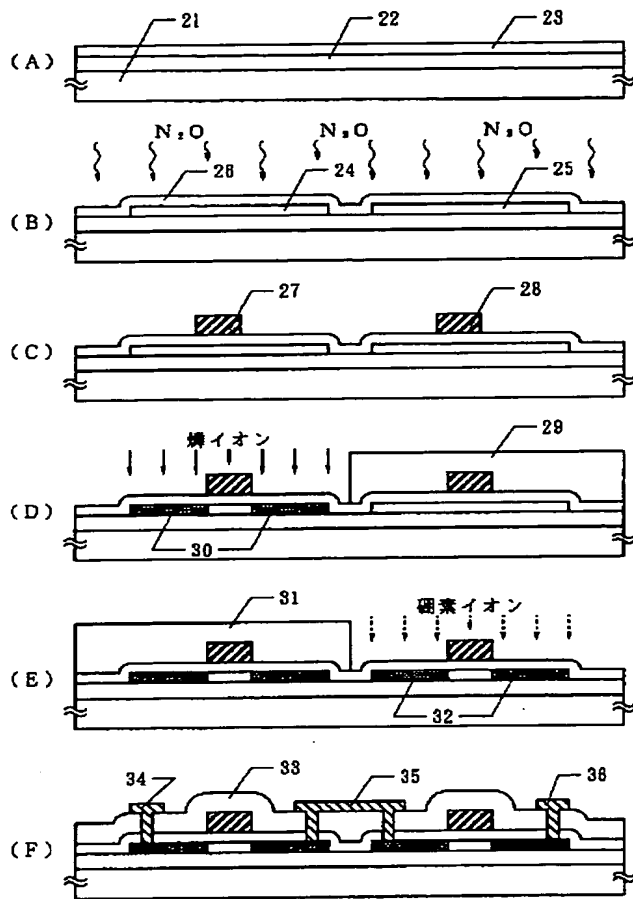
【図 2】



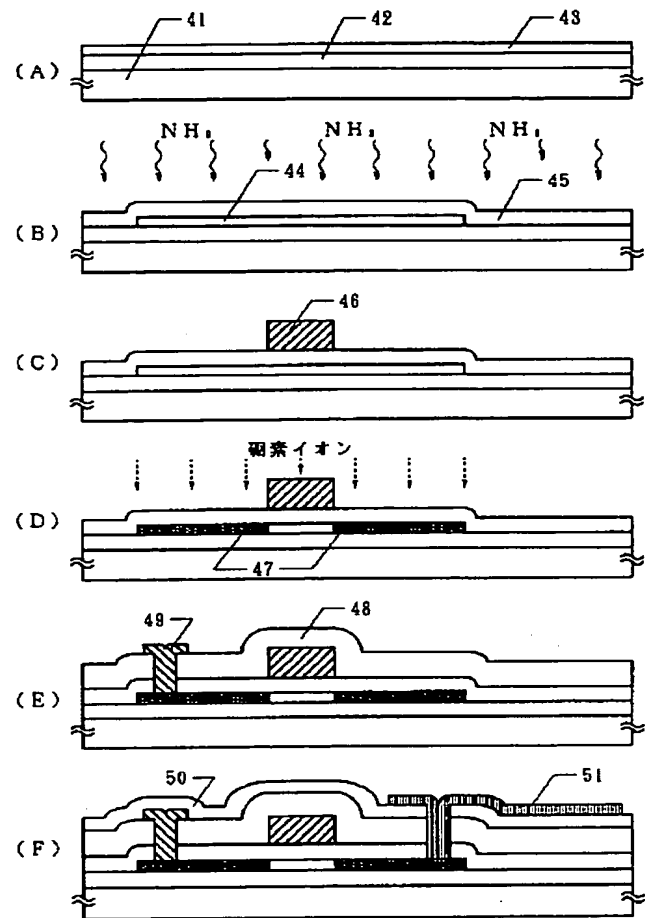
【図 8】



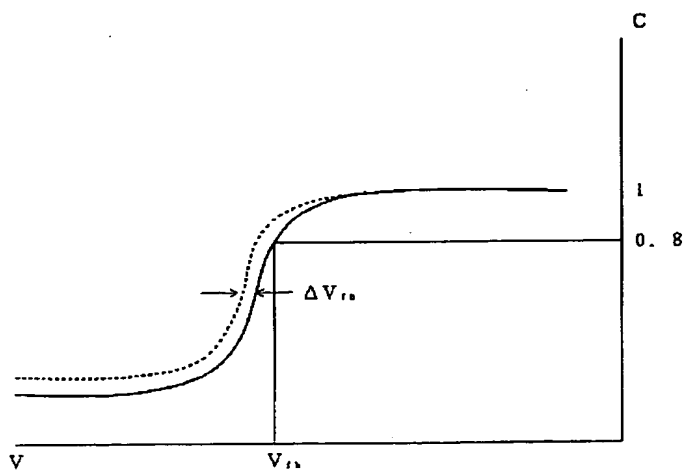
【図 3】



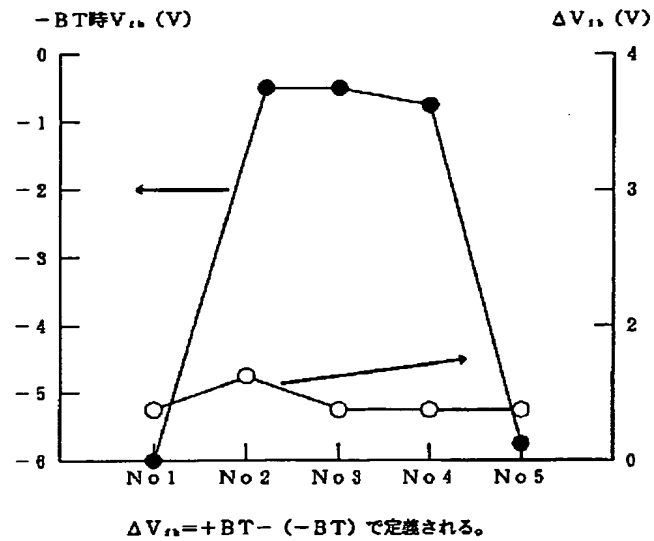
【図 4】



【図 10】



【図 9】



- No 1    550℃、一酸化二窒素雰囲気での処理。  
 No 2    550℃、一酸化二窒素雰囲気さらに紫外光を照射しての処理。  
 No 3    550℃、窒素雰囲気さらに紫外光を照射しての処理。  
 No 4    550℃、酸素雰囲気さらに紫外光を照射しての処理。  
 No 5    処理なし。

注) 全ての処理時間は2時間としている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H 0 1 L 21/324

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z